

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe. XXXIII ☆. Synthese zweikerniger kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe durch Oxidation von Fischer-Carbenanionen und Ferrocenenolaten und deren Reaktionen ☆☆

Andreas Geisbauer, Shahram Mihan, Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München, Deutschland

Received 3 April 1995

Abstract

Oxidative coupling of $[(OC)_5Cr=C(OCH_3)CH_2]^-Li^+$ and $[FcCOCH_2]^-K^+$ with $AgBF_4$ gives the dinuclear neutral complexes $(OC)_5Cr=C(OMe)CH_2CH_2C(OMe)=Cr(CO)_5$ (**1**) and $FcCOCH_2CH_2COFc$ (**2**) (Fc = ferrocenyl) in good yield. **1** was characterized by X-ray diffraction. Double deprotonation of **1** and **2** with Bu^tLi or KH , respectively, affords dianionic species **3** and **4** which are oxidized to the deeply colored conjugated complexes $(OC)_5Cr=C(OCH_3)CH=CHC(OCH_3)=Cr(CO)_5$ (**5**) and $FcCOCH=CHCOFc$ (**6**). Addition of the dianion $[(OC)_5Cr=C(OCH_3)CHCH(OCH_3)=Cr(CO)_5]^{2-}(Li^+)_2$ to the cationic electrophiles $[Fe(CO)_3(\eta^5-C_6H_7)]^+[BF_4]^-$ and $[Re(CO)_5(\eta^2-C_2H_4)]^+[BF_4]^-$ forms tetranuclear complexes (**7**, **8**) as diastereoisomers. $[FcCOCHCHCOFc]^{2-}(K^+)_2$ reacts with $[Re(CO)_5(\eta^2-C_2H_4)]^+[BF_4]^-$ to give the trinuclear complex $FcCOCH_2CH[CH_2CH_2Re(CO)_5]COFc$ (**9**).

Zusammenfassung

Oxidative Kupplung von $[(CO)_5Cr=C(OCH_3)CH_2]^-Li^+$ und $[FcCOCH_2]^-K^+$ mit $AgBF_4$ ergibt die dimeren neutralen Komplexe $(CO)_5Cr=C(OMe)CH_2CH_2C(OMe)=Cr(CO)_5$ (**1**) und $FcCOCH_2CH_2COFc$ (**2**) (Fc = Ferrocenyl) in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die Struktur von **1** wurde röntgenographisch bestimmt. Zweifache Deprotonierung dieser kohlenwasserstoffverbrückten Komplexe **1** und **2** mit Bu^tLi bzw. KH führt zu dianionischen Spezies **3** und **4**, die sich mit $AgBF_4$ zu den tiefgefärbten konjugierten Systemen $(CO)_5Cr=C(OMe)CH=CH(OMe)C=(CO)_5Cr$ (**5**) und $FcCOCH=CHCOFc$ (**6**) oxidieren lassen. Die Addition des dianionischen Komplexes $[(CO)_5Cr=C(OMe)CHCH(OMe)C=(CO)_5Cr]^{2-}(Li^+)_2$ (**3**) an die metallorganischen Elektrophile $[Fe(CO)_3(\eta^5-C_6H_7)]^+[BF_4]^-$ und $[Re(CO)_5(C_2H_4)]^+[BF_4]^-$ liefert vierkernige kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe (**7**, **8**), die als Diastereoisomeregemische anfallen. Aus $[FcCOCHCHCOFc]^{2-}(K^+)_2$ und $[Re(CO)_5(C_2H_4)]^+[BF_4]^-$ entsteht die trimetallische Verbindung $FcCOCH_2CH[CH_2CH_2Re(CO)_5]COFc$ (**9**).

Keywords: Chromium; Rhenium; Bridging hydrocarbon ligands; Crystal structure

1. Einleitung

Der klassische Fischer-Carbenkomplex $(CO)_5Cr=C(OCH_3)CH_3$ zeichnet sich durch die Acidität des α -H-Atoms aus [2]. In Fortführung unserer Arbeiten über die

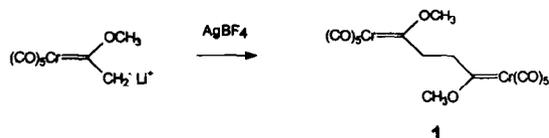
gezielte Synthese von kohlenwasserstoffverbrückten Komplexen unter Verwendung von Fischer-Carben-Anionen [3,4] und metallhaltigen Enolaten [5] berichten wir hier über die oxidative Kupplung [6] dieser Anionen und über weitere Reaktionen.

Vor kurzem berichteten Lukan et al. [7] über die inter- und intra-molekulare oxidative Kupplung von Anionen der Carbenkomplexe vom Fischer-Typ $Cp'(CO)_2Mn=C(OEt)CH_2R$ zu $Cp'(CO)_2Mn=C(OEt)CHRCHR(OEt)C=Mn(CO)_2Cp'$ und $Cp'(CO)_2Mn=C(OEt)CH=CH(OEt)C=Mn(CO)_2Cp'$ ($Cp' = \eta^5-C_5-$

☆ XXXII. Mitteilung siehe Lit. [1].

☆☆ Herrn Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.



Schema 1.

H₄Me). Als Oxidationsmittel wurden hierbei Cu(I) bzw. Cu(II)-Salze und Sauerstoff eingesetzt.

2. Intermolekulare oxidative Kupplung von Fischer-Carben-Anionen und Ferrocenenolaten

Wir fanden, daß die Umsetzung des Fischer-Carben-Chrom-Anions mit AgBF₄ das oxidative Kupplungsprodukt **1** in 50%–80%-iger Ausbeute liefert (Schema 1).

Das Fischer-Carben Anion ähnelt hier in seinem Verhalten stark dem von Ester-Enolaten, deren oxida-

Tabelle 1
Röntgenographische Daten von **1** [17]

Molekülformel	C ₁₆ H ₁₀ Cr ₂ O ₁₂
Molmasse	494.21
Kristallgröße (mm ³)	0.4 × 0.2 × 0.1
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	6.322(3)
b (Å)	9.766(7)
c (Å)	16.713(6)
α (°)	89.96(4)
β (°)	86.07(3)
γ (°)	89.76(4)
Zellvolumen V (Å ³)	1029.4(10)
Z	2
d _{ber.} (g cm ⁻³)	1.594
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	1.115
Diffraktometer	Syntex R ³
Strahlung/Wellenlänge	Mo-K α / λ = 0.71073 Å
Meßverfahren	ω-Scan
2θ-Bereich (°)	4.18–44.10
hkl-Bereich	± h; ± k; ± l
Gemessene Reflexe	2726
Sym. unab. Reflexe	2543 (R _{int} = 0.0778)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1849
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Max-/Min. Transmission	0.680/0.721
Lösungsmethode	direkte Methode
H-Atome	berechnet (riding model)
Gewichtung	w ⁻¹ = σ ² F _o ² + (0.0274P) ² + 1.0000P mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Parameter	273
Endgültige R-Werte [F > 4σ(F)]	R ₁ = 0.0433, wR ₂ = 0.0884
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0693, wR ₂ = 0.0991
Goodness-of-fit (auf F ² -Basis)	1.141
Extrema der letzten	0.354 / -0.329
Differenz-Fourier-Synthese (e Å ⁻³)	
Verwend. Programme	SHELXTL-PLUS 4.11/V, SHELXL (Sheldrick 1993)

Tabelle 2

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (Å² × 10) von **1**

	x	y	z	U _{eq} ^a
Cr(2)	1836(13)	2875(8)	8589(5)	38(3)
Cr(1)	3166(14)	7875(8)	6411(5)	39(3)
C(1)	644(10)	8434(6)	7009(3)	51(2)
O(1)	-827(8)	8768(5)	7394(3)	87(15)
C(2)	2039(10)	6084(6)	6355(3)	58(2)
O(2)	1457(9)	4984(5)	6359(3)	106(2)
C(3)	4286(9)	7375(5)	7387(4)	53(2)
O(3)	4946(8)	7041(4)	7976(3)	79(14)
C(4)	5715(10)	7275(6)	5883(4)	53(2)
O(4)	7308(8)	6879(5)	5598(3)	87(2)
C(5)	4351(9)	9661(6)	6519(3)	50(15)
O(5)	5030(7)	10720(4)	6596(3)	79(14)
C(7)	643(9)	9862(5)	5360(3)	52(2)
C(6)	1828(8)	8507(5)	5386(3)	38(13)
C(8)	2721(11)	6656(6)	4481(3)	67(2)
O(6)	1761(6)	7952(3)	4686(2)	48(10)
O(7)	3247(6)	2952(3)	10311(2)	49(10)
C(13)	719(9)	2373(5)	7621(4)	53(2)
O(13)	42(8)	2037(4)	7031(3)	79(14)
C(12)	4347(10)	3435(6)	7991(3)	52(2)
O(12)	5822(8)	3773(5)	7610(3)	86(15)
C(11)	693(9)	4662(6)	8492(3)	45(14)
O(11)	-27(7)	5728(4)	8404(3)	76(14)
C(9)	2904(10)	1094(7)	8643(3)	56(2)
O(9)	3535(10)	-13(5)	8642(3)	107(2)
C(10)	-736(10)	2258(6)	9118(4)	51(2)
O(10)	-2322(8)	1882(5)	9397(3)	91(2)
C(14)	3186(8)	3516(5)	9608(3)	38(12)
C(15)	4359(9)	4861(5)	9643(3)	52(2)
C(16)	2253(11)	1650(6)	10520(3)	66(2)

^a Äquivalente isotrope thermische Parameter U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_i-Tensors. Cr(2), O(7)–O(13) und C(7)–C(16) sind Atome des zweiten unabhängigen Moleküls.

tive Kupplung mit Cu(II)-Salzen ebenfalls in THF bei -78 °C gelingt [8]. (CO)₅Cr ist isolobal mit dem Sauerstoffatom.

Der Biscarbenkomplex **1** wurde bereits von Lattuada et al. als Nebenprodukt bei der Umsetzung von [(CO)₅Cr=C(OCH₃)CH₂]⁻Li⁺ mit Oxiranen in Gegenwart von Ti⁴⁺ beobachtet [9]. Das IR-Spektrum von **1** ist erwartungsgemäß im Carbonylbereich dem von (OC)₅Cr=C(OCH₃)CH₃ sehr ähnlich. Beide Verbindungen unterscheiden sich jedoch im Bereich der CH-Deformationsschwingungen (vgl. experimenteller Teil). Für eine Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1 und 2, Abb. 1) geeignete Kristalle können durch mehrtägiges Aufbewahren einer gesättigten Pentanlösung bei 0 °C erhalten werden. Die ermittelten Abstände und Winkel in dem Fragment (CO)₅Cr=C(OMe) stimmen erwartungsgemäß mit denen anderer typischer Fischer-Carben-Komplexe überein [3,10]. Die C–C Abstände in der Gruppierung C(6)–C(7)–C(7a) entsprechen typischen C–C Einfachbindungen. **1** ist an der Luft recht stabil und kann dort mehrere Wochen ohne merkbare Zersetzung aufbewahrt werden.

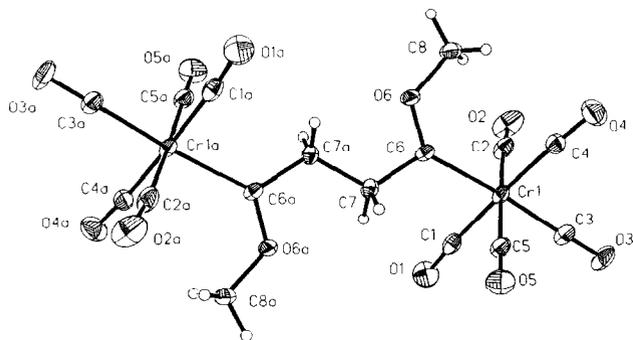


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Schwingungselipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von einem der beiden unabhängigen Moleküle: C7–C7a 152.1(9), C6–C7 152.0(7), Cr1–C6 205.6(5), Cr1–C3 188.5(6), Cr1–C4 187.6(7); Cr1–C6–C7 121.0(3), C6–C7–C7a 117.7(5), Cr1–C6–O6 132.0(4), C6–Cr1–C3 176.5(2).

Analog setzt sich $[\text{FcCOCH}_2]^- \text{K}^+$ mit AgBF_4 unter Bildung von **2** (Schema 2) um.

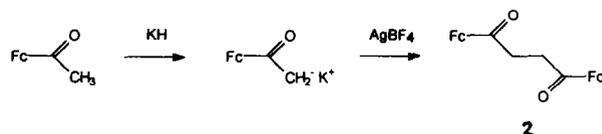
Dieses 1,4-Diketon wurde bereits von Saegusa et al. nach dem gleichen Syntheseprozess unter Verwendung von CuCl_2 erhalten [11].

Die IR- und NMR-Spektren von **2** entsprechen der Erwartung.

3. Zweifache Deprotonierung von **1** und **2** und nachfolgende Oxidation der Dianionen

Nun stellen wir uns die Frage, ob durch Umsetzung der bimetallicen Komplexe **1** und **2** mit je zwei Äquivalenten Base die dianionischen Komplexe **3** und **4** zugänglich sind. Deren weitere Umsetzung mit AgBF_4 sollte durch Oxidation zu den Komplexen **5** und **6** mit konjugierten Kohlenwasserstoffbrücken [12] führen (Schema 3).

Tatsächlich entstehen **5** und **6** auf diesem Weg als schwarz-violette bzw. dunkelbraune, mikrokristalline Pulver. Beim Versuch das Dianion **3** analog zur Synthese von Geoffroy [7] mit CuCl_2 und O_2 zu oxidieren, stellten wir lediglich Zersetzung unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ fest. Da im Dianion **3** die negative Ladung



Schema 2.

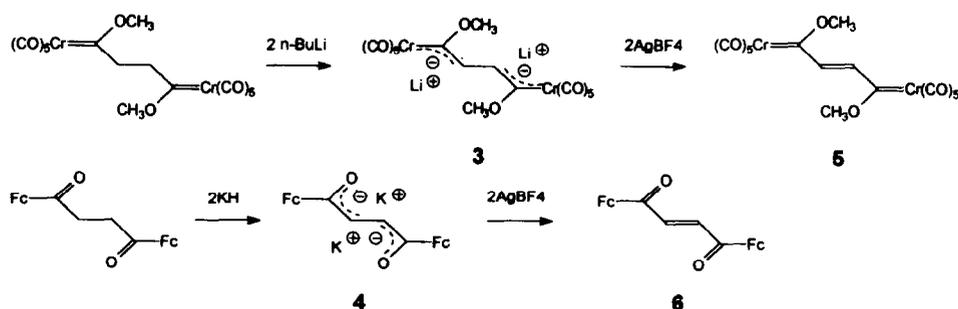
durch die CO-Liganden besser stabilisiert wird als in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{CHCH}(\text{OEt})\text{C}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^{2-}$ [7] durch den Cp' -Ligand, ist das stärkere Oxidationsmittel Ag^+ ($E_0 \text{Ag}/\text{Ag}^+ = 0.8$; $E_0 \text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+} = 0.15$) notwendig. *Trans*-diferrocenylethylen **6** wurde bereits früher durch Friedel–Crafts-Acylierung von Ferrocen mit Fumarsäurechlorid, allerdings nur in geringer Ausbeute erhalten [13], so daß unser Syntheseweg eine geeignete Alternative darstellt.

Bei den dianionischen Spezies **3** und **4** sowie bei den Komplexen mit konjugierten Kohlenwasserstoffbrücken **5** und **6** sind die νCO -IR-Absorptionen gegenüber den Ausgangsverbindungen deutlich nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

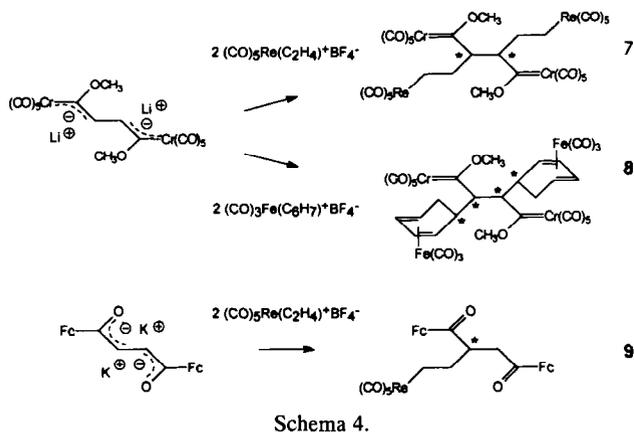
4. Reaktionen der Dianionen **3** und **4** mit metallorganischen Elektrophilen

Das Auftreten von **3** und **4** als dianionische Zwischenstufen kann durch deren Umsetzung mit den metallorganischen Elektrophilen $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^+ \text{BF}_4^-$ und $[(\text{CO})_5\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ bewiesen werden. Dabei erhielten wir die Verbindungen **7–9** (Schema 4). **7** und **8** fallen nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als Diastereoisomeren-Gemische an. **9** konnte rein gewonnen werden. Als Nebenprodukte fielen Acetylferrocen und das 1,4-Diketon **2** an. Interessanterweise führt eine zum Vergleich ausgeführte Reaktion von Kaliumferrocenylenolat $[\text{FcCOCH}_2]\text{K}^+$ mit $[(\text{CO})_5\text{Re}]^+[\text{BF}_4]^-$ zur vollständigen Rückbildung von Acetylferrocen. Der Komplex $\text{FcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ wird nicht beobachtet.

Die IR-Spektren von **7–9** weisen die typischen νCO -Banden für die Pentacarbonylchrom-, Tricar-



Schema 3.



bonylisen- und σ -C-gebundene Pentacarbonylrhenium-Fragmente auf. Da die Komplexe **7** und **8** zwei bzw. vier stereogene Zentren enthalten, sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sehr linienreich. Für die bei **8** zu erwartenden acht Diastereoisomeren (als Enantiomerenpaare) werden bis zu acht C-NMR-Signale für die einzelnen C-Atome gefunden. Die Zuordnung der ^1H und ^{13}C NMR Signale erfolgte anhand der von Geoffroy et al. [4] dargestellten Verbindungen $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2[(\eta^4\text{-cyclohexadien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}[(\eta^4\text{-cyclohexadien})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$. Alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von lassen sich eindeutig zuordnen. Die Signale der vier diastereotopen H-Atome der beiden CH_2 -Gruppen besitzen deutlich verschiedene Resonanzlagen.

5. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. IR: Perkin Elmer 841. NMR: Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. Elementaranalysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid. Die Ausgangsverbindungen $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_3$ [14], $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^+\text{BF}_4^-$ [15] und $[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ [16] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Das eingesetzte Silbertetrafluoroborat (Fluka) wurde 2 d im Hochvak. bei 70°C getrocknet.

5.1. $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OMe})\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**1**)

Eine Lösung von 900 mg (3.6 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ in 50 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit 2.25 ml Bu^nLi (3.6 mmol; 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 30 min Rühren werden 900 mg (4.6 mmol) AgBF_4 zu der klaren, hellgelben Lösung gegeben. Dabei erfolgt sofort Schwarzfärbung. Nach 15 min läßt man die Lösung auf Raumtemp. erwärmen.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird der schwarze Rückstand $5\times$ mit 30 ml Pentan extrahiert und das gelbe Produkt auf einer kurzen Säule mit ausgeheiztem Kieselgel zunächst mit Pentan gewaschen, dann mit Methylenchlorid eluiert. Abziehen des Lösungsmittels liefert **1** als analysenreines, gelbes Pulver. Ausbeute: 500–700 mg (55%–80%); IR (Nujol, cm^{-1}): 2061s A_1 , 1985vs, 1949vs; Fingerprint: 1296m, 1247m, 1007m, 969m. ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 4.76$ (s, OCH_3); 3.59 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Anal. Gef.: C, 38.5; H, 2.3%. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ber.: C, 38.57; H, 2.02%. Molmasse 498.2.

5.2. $\text{FcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COFc}$ (**2**)

Eine Lösung von 280 mg (1.23 mmol) Acetylferrocen in 10 ml THF wird bei Raumtemp. mit 55 mg (1.37 mmol) KH versetzt. Bald beginnt unter Gasentwicklung ein orangeroter Niederschlag auszufallen. Es wird auf -78°C gekühlt und es werden 266 mg (1.37 mmol) AgBF_4 zugegeben. Beim Auftauen auf Raumtemp. färbt sich das Gemisch bald schwarz. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird einmal mit 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene schmutzig-gelb-rote Rückstand wird zur weiteren Reinigung in Pentan/ CH_2Cl_2 aufgenommen, um den schwarzen, unlöslichen Anteil (kolloidales Silber) zu entfernen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **2** als orangefarbenes Pulver zurück. Ausbeute: 220 mg (78%); IR (Nujol): 1660 s. ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 4.89$ m, 4.54m, 4.31s (Ferrocenylreste), $\delta = 3.12$ (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ^{13}C -NMR (270 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 203$ (CO), $\delta = 72.2$, 70.6, 69.97, 69.36 (Ferrocenylreste), 33.2 (CH_2-CH_2). Anal. Gef.: C, 62.93; H, 5.22%. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_2$ ber.: C, 63.48; H, 4.88%. Molmasse 454.1.

5.3. Deprotonierung von **1** und **2** zu **3** bzw. **4**

Bei der Deprotonierung von **1** und **2** in THF mit Bu^nLi bzw. KH (siehe experimenteller Teil) zu den dianionischen Spezies **3** und **4** ist im IR-Spektrum eine deutliche Verringerung der Wellenzahlen der Carbonylbanden zu beobachten. **3** (THF): 2027m A_1 , 1937s, 1906vs, 1754w. **4** (THF): 1600s.

5.4. $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CH}(\text{OMe})\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**5**)

$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OMe})\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**1**) (400 mg, 0.8 mmol) in 30 ml THF werden bei -78°C mit 1 ml Bu^nLi (1.6 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkel. Nach 1 h wird diese Lösung mit einer Kanüle zu einer Suspension von 400 mg (2 mmol) AgBF_4 in 3 ml THF bei -78°C überführt; dabei erfolgt sofort Schwarzfärbung. Nach 20

min wird das Kältebad entfernt und das THF bei 0 °C im Hochvak. abgezogen. Der verbleibende, dunkle Rückstand wird zweimal mit 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert; die Lösung ist dann tiefviolett gefärbt. Nach Abziehen des CH₂Cl₂ erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung. Dazu wird der Rückstand in Pentan suspendiert und auf eine Säule mit ausgeheiztem Kieselgel gebracht. Mit Pentan wird zunächst eine gelbe Bande eluiert. Durch stufenweise Erhöhung der Laufmittelpolarität mit CH₂Cl₂ wird dann **5** als schwarz-violette Bande ausgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **5** als schwarzes Pulver zurück. Ausbeute: 120 mg (30%); IR (Nujol, cm⁻¹): 2052m A₁, 1985s, 1948vs. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 4.8 (s, OCH₃), 6.88 (s, -HC=CH-). ¹³C-NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 340.7 (Cr=C), 224.85 (CrCO_{ax}), 215.78 (CrCO_{eq}), 127.42 (-HC=CH-), 67.17 (OCH₃). Anal. Gef.: C, 38.18; H, 2.26%. C₁₆H₈Cr₂O₁₂ ber.: C, 38.74; H, 1.63%. Molmasse 496.1.

5.5. FcCOCH=CHCOFc (**6**)

100 mg (0.22 mmol) FcCOCH₂CH₂COFc (**2**) werden in 8 ml THF gelöst und bei Raumtemp. zu 19 mg (0.45 mmol) KH gegeben; die Lösung färbt sich rot. Nach 14 h Rühren entsteht ein roter Niederschlag des dianionischen Lithiumsalzes **4**. Es wird auf -78 °C abgekühlt und es werden 90 mg (0.46 mmol) AgBF₄ zugegeben, wobei sich die Lösung rasch schwarz färbt. Nach 1 h wird auf Raumtemp. erwärmt und das THF im Vak. entfernt. Der Rückstand wird einmal mit 30 ml CH₂Cl₂/Pentan 1:2 extrahiert. Nach Befreien vom Lösungsmittel fällt **6** als braunes Pulver an. Ausbeute: 60 mg (60%); IR (Nujol, cm⁻¹): 1630s. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 7.53 (s, -HC=CH-), δ = 4.93 m, 4.67 m, 4.22 s (Ferrocenylreste). ¹³C NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 192.81 (CO), δ = 132.76 (-HC=CH-), δ = 80.32, 73.69, 70.35, 70.0 (Ferrocenylrest). Anal. Gef.: C, 63.02; H, 5.39%. C₂₄H₂₀Fe₂O₂ ber.: C, 63.76; H, 4.46%. Molmasse: 452.1.

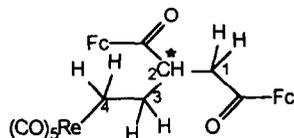
5.6. (CO)₅Cr=C(OMe)CH[Fe(CO)₃(η⁴-C₆H₇)]-CH[Fe(CO)₃(η⁴-C₆H₇)](OMe)C=Cr(CO)₅ (**7**)

Eine Lösung von 200 mg (0.4 mmol) von **1** in 25 ml THF wird bei -78 °C mit 0.5 ml BuⁿLi (0.8 mmol 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1 h werden portionsweise 245 mg (0.8 mmol) [Fe(CO)₃(η⁵-C₆H₇)]⁺BF₄⁻ zugegeben, wobei sich die vorher gelbbraune Lösung rot färbt. Nach 45 min bei -78 °C wird auf Raumtemperatur erwärmt und das THF im Hochvak. entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird in Pentan aufgenommen und über eine Säule mit ausgeheiztem Kieselgel geschickt. Beim Erhöhen der Polarität des Laufmittels

Pentan mit CH₂Cl₂ wird eine einheitliche, gelbe Bande eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird **7** als orangefarbenes Pulver erhalten. Ausbeute: 210 mg (56%); IR (Nujol, cm⁻¹): 2058m A₁-(CO)₅Cr=C, 2050s A₁-Fe(CO)₃, 1982s, 1948vs. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 5.2 bis 5.5 (m, innere Dien-H); 4.73, 4.71, 4.69, 4.67 (vier intensive Signale, OCH₃); 4.33 (m, HC-CH); 4.1, 4.08 (d, HC-CH, *meso*-Form); 3.9 (m, HC-CH); 3.05 (m, innere Dien-H). ¹³C NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 369.9 bis 364.8 (fünf intensive Signale, Cr=C), δ = 221.9 bis 221.64 (vier Signale, CrCO_{ax}), δ = 217.1 bis 215.9 (sieben Signale, CrCO_{eq}), δ = 212.05 bis 211.05 (sechs Signale, Fe(CO)₃), δ = 86.17 bis 82.48 (12 Signale, innere Dien-C), δ = 69.57 bis 67.07 (sechs Signale, OCH₃), δ = 64.4 bis 58.0 (zwölf Signale, äußere Dien-C), δ = 43.4 bis 39.9 (acht Signale, C₅), δ = 28.65 bis 26.63 (sieben Signale, C₆). Anal. Gef.: C, 43.78; H, 2.93%. C₃₄H₂₂Cr₂Fe₂O₁₈ ber.: C, 43.72; H, 2.3%. Molmasse 934.

5.7. (CO)₅Cr=C(OMe)CH[CH₂CH₂Re(CO)₅CH[CH₂-CH₂Re(CO)₅]](OMe)C=Cr(CO)₅ (**8**)

Eine Lösung von 130 mg (0.26 mmol) von **1** in 15 ml THF wird bei -78 °C mit 0.35 ml BuⁿLi (0.56 mmol 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1 h werden portionsweise 247 mg (0.56 mmol) [Re(CO)₅(C₂H₄)]⁺BF₄⁻ zugegeben, wobei sich die vorher gelbe Lösung rotgelb färbt. Nach 45 min bei -78 °C wird auf Raumtemperatur erwärmt und das THF im Hochvak. entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Pentan aufgenommen und über eine Säule mit ausgeheiztem Kieselgel geschickt. Beim Erhöhen der Polarität des Laufmittels Pentan mit CH₂Cl₂ wird eine einheitliche, gelbe Bande eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird **8** als gelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 100 mg (32%); IR (Nujol, cm⁻¹): 2127w A₁-Re(CO)₅, 2061m A₁-(CO)₅Cr=C, 2011vs, 1985vs, 1946s. ¹H NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, Raumtemp.): Die zwei stereogenen Zentren in **8** lassen einen doppelten Signalsatz erwarten, welcher auch gefunden wird. δ = 4.78, 4.73 (s, OCH₃), δ = 3.65, 3.3 (m, m HC-CH), δ = 2.1, 1.9 (m, m Re-CH₂-CH₂), δ = 1.26, 0.9 (m, m Re-CH₂). ¹³C NMR (270 MHz, CDCl₃, Raumtemp.), δ = 364.6, 360 ((CO)₅Cr=C), δ = 223.3 (CrCO_{ax}), δ = 216.85, 216.7 (CrCO_{eq}), δ = 185.36, 185.2 (ReCO_{eq}), δ = 181.3, 180.1 (ReCO_{ax}), δ = 78.26, 70.82 (HC-CH), δ = 68.39, 67.97 (OCH₃), δ = 41.6, 41.1 (Re-CH₂CH₂), δ = -12.07, -13.6 (Re-CH₂). Die Zuordnung erfolgte anhand der in unserem Arbeitskreis dargestellten Verbindung (CO)₅Cr=C(OCH₃)CH₂CH₂CH₂Re(CO)₅ [3]. Anal. Gef.: C, 29.98; H, 2.19%. C₃₀H₁₆Cr₂O₂₂Re₂ ber.: C, 29.91; H, 1.34%. Molmasse 1204.6.



Schema 5.

5.8. $FcCOCH_2CH[CH_2CH_2Re(CO)_5]COFc$ (9)

Eine Lösung von 100 mg (0.22 mmol) $FcCOCH_2CH_2COFc$ (2) in 8 ml THF wird mit einer Kanüle bei Raumtemperatur zu 19 mg (0.45 mmol) KH gegeben; die Lösung färbt sich rot. Nach 14 h Rühren entsteht ein roter Niederschlag des Dianions 4. Es wird auf $-78^\circ C$ abgekühlt und die Lösung samt Niederschlag mit einer Kanüle zu 200 mg (0.45 mmol) $[Re(CO)_5(C_2H_4)]^+ BF_4^-$, suspendiert in 10 ml THF, bei $-78^\circ C$ überführt. Da hierbei noch keine Reaktion zu beobachten ist, wird auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 24 h Rühren hat sich ein Großteil des $[Re(CO)_5(C_2H_4)]^+ BF_4^-$ gelöst, der Rest wird durch Zentrifugieren entfernt. Die so erhaltene rote Lösung wird zur Trockne eingedunstet und der orangefarbene Rückstand in Petrolether suspendiert. Diese Suspension wird auf eine Säule mit ausgeheiztem Kieselgel gegeben. Als Laufmittel wird zunächst Petrolether verwendet. Durch stufenweises Erhöhen der Zugabe einer Mischung aus Acetessigester/Petrolether 2:3 können drei Banden getrennt eluiert werden. Die erste, schwach gelbe Bande enthält 9, darauf folgen als zwei orangefarbene Banden $FcCOCH_3$ und $FcCOCH_2CH_2COFc$. Nach Abziehen des Laufmittels fällt 9 als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver an. Ausbeute: 60 mg (34%); IR (Nujol, cm^{-1}): 2124w $A_1-Re(CO)_5$, 2015vs, 1995vs, 1965s, 1951vs, 1661s $C=O$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, Raumtemp.): $\delta = 4.86$ (m, 4H, C_5H_4), $\delta = 4.5$ (m, 4H, C_5H_4), $\delta = 4.28$ (s, 5H, C_5H_5), $\delta = 4.25$ (s, 5H, C_5H_5), $\delta = 3.55$ (m, 1H, 2-H), $\delta = 3.36$ (d, d 1H, 1-H), $\delta = 2.85$ (d, d 1H, 1-H'), $\delta = 2.28$ (m, 1H, 3-H), $\delta = 1.94$ (m, 1H, 3-H'), $\delta = 0.99$ (m, 2H, 4-H). ^{13}C NMR (270 MHz, $CDCl_3$, Raumtemp.): $\delta = 207, 203.2$ (CO), $\delta = 185.2$ ($ReCO_{eq}$), $\delta = 181$ ($ReCO_{ax}$), $\delta = 72.17, 72.13, 72.10, 69.83, 69.65, 69.51, 69.45, 69.3$ (acht Signale der zwei verschiedenen Fc-Reste), $\delta = 50.5$ (C-2), $\delta = 42.6$ (C-1), $\delta = 40.1$ (C-3), $\delta = -12.6$ ($ReCH_2$, C-4). Anal. Gef.: C, 46,76; H, 3,93%. $C_{31}H_{25}Fe_2O_7Re$ ber.: C, 46,16; H, 3,12%. Molmasse 807,4 (Schema 5).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur und Noten

[1] St. Hüffer, K. Polborn und W. Beck, *Organometallics*, 14 (1995) 953.

- [2] C.G. Kreiter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 390; C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1230; C.F. Bernasconi und W. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 1526.
- [3] J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2431.
- [4] Siehe auch: C. Kelley, M.R. Tery, A.W. Kaploan, G.L. Geoffroy, N. Lugan, R. Mathien, B.S. Haggerty und A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta*, 198–200 (1992) 601.
- [5] J. Breimair, M. Wieser, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 55.
- [6] (a) Über diese Ergebnisse wurde teilweise auf der XVIth Int. Conf. on Organometallic Chemistry, University of Sussex, July 1994, vorgetragen: W. Beck, St. Hüffer, A. Geisbauer und M. Wieser, Book of Abstracts SA.3.
(b) Beispiele für oxidative C-C-Kupplungen: P.S. Waterman und W.P. Giering, *J. Organometal.*, 155 (1978) C47; R.S. Iyer und J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 910; R.L. Beddoes, C. Bitcon, A. Ricalton und M.W. Whiteley, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) C21; N.G. Connelly, *Chem. Soc. Rev.*, 18 (1989) 153; St. Cron, V. Morvan und C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1611; N. Le Narvor und C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 357; Y. Zhou, J.W. Seyler, W. Weng, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 8509; W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 923 und dort zit. Literatur; M. Brady, W. Weng und J.A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 2655.
- [7] A. Rabier, N. Lugan, R. Mathieu und G.L. Geoffroy, *Organometallics*, 13 (1994) 4676.
- [8] M.W. Rathke und A. Lindert, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4605.
- [9] L. Lattuada, E. Licandro und S. Maiorana, H. Molinari und A. Papagni, *Organometallics*, 10 (1991) 807.
- [10] E.O. Fischer, *Angew. Chemie*, 86 (1974) 651; K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [11] Y. Ito, T. Konoike, T. Harada und T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1977) 1487.
- [12] Beispiele für konjugierte M=C und C=C bzw. C≡C-Brücken zwischen zwei Metallatomen: R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 537; L.D. Field, A.V. George, F. Laschi, E.Y. Malouf und P. Zanello, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 347; J.W. Seyler, W. Weng, Y. Zhou und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 12 (1993) 3802; H.H. Fox, J.-K. Lee, L.Y. Park und R.R. Schrock, *Organometallics*, 12 (1993) 759; B.A. Etzenhouser, M.D. Caranagh, H.N. Spurgeon und M.B. Sponsler, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 2221; K.-Y. Shih, R.R. Schrock und R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 8804; B.A. Etzenhouser, Q. Chen und M.B. Sponsler, *Organometallics*, 13 (1994) 4176; H. Lang, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 547; W. Weng, T. Bartik und J.A. Gladysz, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 2269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2199; N.L. Narvor und C. Lapinte, *Organometallics*, 14 (1995) 634.
- [13] K. Yamakawa und M. Moroe, *Chem. Pharm. Bull.*, 22 (1974) 709.
- [14] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 3, S. 1923.
- [15] A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White und S.B. Wild, *J. Chem. Soc.*, A (1968) 332.
- [16] K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, 38b (1983) 1466; *Inorg. Synth.* B26 111.
- [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD58945, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.